



(51) Internationale Patentklassifikation: A61K 7/13	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 81/00811 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 02. April 1981 (02.04.81)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP80/00104 (22) Internationales Anmeldedatum: 25. September 1980 (25.09.80) (31) Prioritätsaktenzeichen: P 29 79 304.2 (32) Prioritätsdatum: 28. September 1979 (28.09.79) (33) Prioritätsland: DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WEL- LA AKTIENGESellschaft [DE/DE]; Berliner Allee 65, D-6100 Darmstadt (DE). (72) Erfinder, und (75) Erfinder/Amelder (nur für US): BACHMANN, Hein- rich [CH/CH]; Gässli 300, CH-1711 Gährens (CH). PORTMANN, Plato [CH/CH]; Cité-Jardins, CH-1700 Fribourg (CH).		(81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, US. Veröffentlicht Mit dem internationalen Recherchenbericht
(54) Title: MEANS AND PROCESS ALLOWING HAIR COLORATION BY OXIDATION (54) Bezeichnung: MITTEL UND VERFAHREN ZUR OXIDATIVEN FÄRBUNG VON HAAREN (57) Abstract: Composition and process allowing hair coloration by oxidation by using as a colorant precursor, at least a compound of the general formula: <div style="text-align: center;"> <p>(I)</p> </div> wherein X = CH <sub>2</sub> , O, S, NH, NR', CH(OH), CHR', CH(NH <sub>2</sub> ), CH(CH <sub>3</sub> ); Y = O, NH, Z = O, S, NH, R' = H, OH, R', OR', NR', NO <sub>2</sub> , halogen and R' = alkyl from C <sub>1</sub> to C <sub>5</sub> . The compositions allowing the capillary dyeing may comprise, besides the colorant precursors of the formula (I), known coloring precursors and direct action colorants, and particularly natural amino acids, the esters and/or amides thereof, as well as redox catalysts. The disclosed compositions, exhibiting a certain ratio of colorant precursors of formula (I) are toxicologically harmless and give stable dyes with a natural look, with the defined precursors, there are provided dyes with stronger shades than those obtained by using di- or polyphenols as colorant precursors. (57) Zusammenfassung: Mittel und Verfahren zur oxidativen Färbung von Haaren, wobei als Farbstoffvorstufe mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel: <div style="text-align: center;"> <p>(I)</p> </div> mit X = CH <sub>2</sub> , O, S, NH, NR', CH(OH), CHR', CH(NH <sub>2</sub> ), CH(CH <sub>3</sub> ); Y = O, NH, Z = O, S, NH, R' = H, OH, R', OR', NR', NO <sub>2</sub> , Halogen und R' = C <sub>1</sub> -bis-C <sub>5</sub> -Alkyl verwendet wird. Die Haarfarbstoffmittel können neben Farbstoffvorstufen der Formel (I), bekannten Farbstoffvorstufen und direktziehenden Farbstoffen insbesondere auch natürlich vorkommende Aminosäuren, deren Ester und/oder deren Amide sowie Redox-Katalysatoren enthalten. Die beschriebenen Haarfarbstoffmittel mit einem Gehalt an Farbstoffvorstufen der Formel (I) sind toxikologisch unbedenklich und ergeben natürlich wirkende stabile Färbungen, wobei im allgemeinen tiefere Farbnuancen erreicht werden als bei Verwendung von Di- oder Polyphenolen als Farbstoffvorstufen.		

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfhögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	KP	Demokratische Volksrepublik Korea
AU	Australien	LI	Liechtenstein
BR	Brasilien	LU	Luxemburg
CF	Zentrale Afrikanische Republik	MC	Monaco
CG	Kongo	MG	Madagaskar
CH	Schweiz	MW	Malawi
CM	Kamerun	NL	Niederlande
DE	Deutschland, Bundesrepublik	NO	Norwegen
DK	Dänemark	RO	Rumania
FI	Finnland	SE	Schweden
FR	Frankreich	SN	Senegal
GA	Gabun	SU	Soviet Union
GB	Vereinigtes Königreich	TD	Tschad
HU	Ungarn	TG	Togo
JP	Japan	US	Vereinigte Staaten von Amerika

## Mittel und Verfahren zur oxidativen Färbung von Haaren

---

- 5 Zur Färbung von Haaren haben sogenannte Oxidationsfarbstoffe auf Grund ihrer Licht- und Waschechtheit eine wesentliche Bedeutung erlangt. Zur Erzeugung der Oxidationsfarbstoffe werden als Farbstoffvorstufen bestimmte, zu
- 10 oxidativer Kupplung befähigte aromatische Verbindungen auf das Haar aufgebracht. Diese dringen teilweise in das Haar ein und werden dort entweder durch Luftsauerstoff oder insbesondere durch Zusatz chemischer Oxidations-
- 15 mittel wie Wasserstoffperoxid zum gewünschten Farbstoff oxidiert.

- Als Farbstoffvorstufen dienen hauptsächlich Derivate von Diamino- oder Hydroxyamino-Ver-
- 20 bindungen des Benzols, Naphthalins, Pyridins, Pyrimidins, Pyrazolons, Indols und Chinolins. Diese sind teilweise aus physiologischen Gründen nicht unbedenklich.

- 25 Ebenfalls bekannt als Farbstoffvorstufen sind Diphenol- und Naphthol-Derivate. Jedoch sind mit den bisher als Farbstoffvorstufen bekannten Vertretern dieser Substanzklassen keine intensiven Haarfärbungen erzielbar.

- 30 Weiterhin ist seit der Kenntnis der Bildung des natürlichen Haarpigmentes auch die Verwendung von Tyrosin, Dopa<sup>+</sup> und Dihydroxyindolen zum Färben von Haar beschrieben worden.

- 35 +) Dopa = L- $\beta$ -(3,4-Dihydroxy-phenyl)-alanin

Mittel auf der Basis dieser, aus physiologischer Sicht für eine Verwendung als Farbstoffvorstufen wohl günstigsten Verbindungen, konnten sich aus unterschiedlichen Gründen in der Praxis nicht durchsetzen.

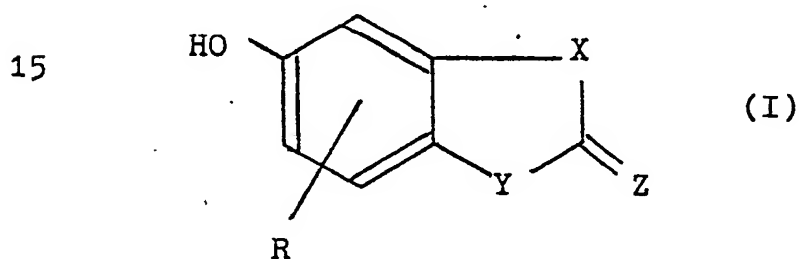
An Oxidationsfarbstoffe, die zur Färbung menschlicher Haare Verwendung finden, sind zahlreiche besondere Anforderungen gestellt. So müssen sie in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein und die Erzielung von Färbungen in der gewünschten Intensität ermöglichen. Ferner ist es erforderlich, daß durch Kombination von solchen, als Farbstoffvorstufen geeigneten Verbindungen, eine breite Palette verschiedener Farbnuancen erzeugt werden kann. Außerdem wird für die erzielbaren Haarfärbungen eine gute Licht-, Dauerwell-, Säure- und Reibechtheit gefordert. Auf jeden Fall aber müssen solche Haarfärbungen ohne Einwirkung von Licht, Reibung und chemischen Mitteln über einen Zeitraum von mindestens 4 bis 6 Wochen stabil bleiben.

Der Vielzahl der gestellten Anforderungen können die zur Zeit in Oxidationshaarfärbemitteln als Farbstoffvorstufen verwendeten Verbindungen jedoch nicht völlig zufriedenstellend genügen.

Es bestand daher die Aufgabe, Mittel zur oxidativen Färbung von Haaren auf der Basis von solchen, als Farbstoffvorstufen dienenden Verbindungen zu erstellen, welche in physiologischer Hinsicht gegenüber den bekannten als

Farbstoffvorstufen eingesetzten Verbindungen  
günstigere Eigenschaften besitzen. Dabei sol-  
len sie allein oder in Kombination mit ande-  
ren als Farbstoffvorstufen bekannten Verbin-  
5 dungen gute Trageechtheiten und genügende  
Intensität der Färbungen aufweisen.

Erfindungsgegenstand ist daher ein Mittel zur  
oxidativen Färbung von Haaren, dadurch ge-  
10 kennzeichnet, daß es als Farbstoffvorstufe  
mindestens eine Verbindung der allgemeinen  
Formel



20 enthält, worin

X = CH<sub>2</sub>, O, S, NH, NR', CH(OH), CHR',  
CH(NH<sub>2</sub>), CH(CH<sub>3</sub>)

25 Y = O, NH

Z = O, S, NH

30 R = H, OH, R', OR', NR'<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, Halogen

R' = C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkyl

bedeuten.

35

Die Gesamtmenge dieser, als Farbstoffvorstufen dienenden Verbindungen gemäß Formel (I) soll in den Mitteln etwa 0,1 bis 5 Gew. %, vorzugsweise 1 bis 4 Gew. %, betragen.

5

Beispiele für geeignete, in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln als Farbstoffvorstufen enthaltene Verbindungen der oben angegebenen allgemeinen Formel (I) sind insbesondere

10

5-Hydroxy-3H-benzofuran-2-on,  
5,6-Dihydroxy-3H-benzofuran-2-on,  
5-Hydroxy-6-methyl-3H-benzofuran-2-on,  
5-Hydroxy-6-methoxy-3H-benzofuran-2-on,

15

5-Hydroxy-benzo [1,3] dioxol-2-on,  
5-Hydroxy-benzo [1,3] dioxol-2-thion,  
5-Hydroxy-benz [1,3] oxazol-2-on,  
5-Hydroxy-benz [1,3] oxazol-2-thion,  
6-Hydroxy-benz [1,3] oxazol-2-on,

20

5-Hydroxy-benzimidazol-2-on,  
5-Hydroxy-benz [1,3] oxathiol-2-on,  
5-Hydroxy-benz [1,3] oxathiol-2-on-imin und  
5-Hydroxy-benz [1,3] oxathiol-2-thion.

25

Darüber hinaus können die Haarfärbemittel der vorliegenden Anmeldung als Farbstoffvorstufen insbesondere natürlich vorkommende, aber auch andere geeignete aromatische Verbindungen, die eine Hydroxygruppe im Molekül aufweisen und

30

zusätzlich ein Stickstoffatom oder mehrere Stickstoffatome im Molekül haben können, enthalten.

Beispiele für solche Verbindungen sind

35

- 5 a) aromatische Verbindungen mit mindestens einer Hydroxygruppe im Molekül wie Orcin, Hydrochinon, Pyrogallol, Hydroxyhydrochinon, Protocatechualdehyd, Thymol, Gujacol, Arbutin, Brenzkatechin, Juglon, Lawson, Flavonoide, Grevel-  
10 b) aromatische Verbindungen mit mindestens einer Hydroxygruppe und zusätzlich mindestens einem Stickstoffatom im Molekül wie 3-Hydroxyanthra-  
15 nilsäure, Kynurensäure, Xanthurensäure, Dopa, Tyrosin, Derivate der Anthranilsäure, der Nicotinsäure, der Isonicotinsäure, des Pyrrols, der Picolinsäure, des Kynurenins, der Ommatine, der Pyrimidine und der Purine.

20 Diese Verbindungen können in einem Verhältnis von 0,1 bis 1 Mol, bezogen auf 1 Mol der als Farbstoffvorstufen enthaltenen Verbindungen der allgemeinen Formel (I), eingesetzt werden.

25 Die Gesamtmenge der in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln enthaltenen, als Farbstoffvorstufen dienenden Verbindungen, beträgt zweckmäßigerweise etwa 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 bis 4 Gewichtsprozent.

30 Außerdem ist es möglich, daß die Haarfärbemittel noch zusätzlich übliche direktziehende Haarfarbstoffe enthalten.

Zur Erhöhung der Farbtiefe der Haarfärbungen können in den Haarfärbemitteln gemäß dieser Anmeldung darüber hinaus natürlich vorkommende Aminosäuren, deren Ester mit niederen Alkoholen von 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und/oder deren Amide sowie Mono- oder Dialkylamide enthalten sein.

Beispiele hierfür sind die Aminosäuren Glycin, Prolin, Hydroxyprolin, Serin, Cystein, Histidin und Tryptophan, deren Ester mit niederen Alkoholen sowie deren Amide bzw. Mono- oder Dialkylamide, wobei die Alkylgruppe am Amid-Stickstoff 1 bis 5 Kohlenstoffatome aufweist.

Die Aminosäuren und ihre genannten Derivate können in den Mitteln insbesondere in einem Verhältnis von 0,05 bis 1 Mol, bezogen auf 1 Mol der darin als Farbstoffvorstufen vorliegenden Verbindungen, enthalten sein.

Zur Beschleunigung der Oxidation der in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln als Farbstoffvorstufen enthaltenen Verbindungen können diese Mittel zusätzlich geringe Mengen von Redox-Katalysatoren, insbesondere Glycinkupfer, in einer Menge von etwa 0,01 bis 0,1 Gew. % enthalten.

Schließlich können in den Haarfärbemitteln noch weitere übliche kosmetische Zusätze, beispielsweise Antioxidantien wie Ascorbinsäure oder Natriumsulfit, Alkalisierungsmittel

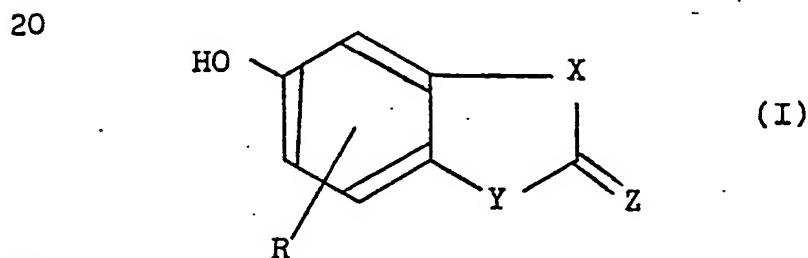


5       tel wie Alkalihydroxide, Ammonium- bzw. Alkali-  
carbonat und Ammonium- bzw. Alkalihydrogencar-  
bonat, organische Säuren wie z. B. Essigsäure,  
Milchsäure und Zitronensäure, Lösungsmittel,  
Parfüm, Quellmittel, Netzmittel, Emulgatoren,  
Verdicker, Pflegestoffe und andere vorhanden  
sein.

10       Die Zubereitungsform kann die einer Lösung,  
vorzugsweise einer Creme, eines Gels oder  
einer Emulsion sein. Ihre Zusammensetzung  
stellt eine Mischung der Farbstoffkomponen-  
ten mit den für solche Zubereitungen übli-  
chen Bestandteilen dar. Als übliche Bestand-  
15       teile von Cremes, Gelen oder Emulsionen kom-  
men beispielsweise Netzmittel oder Emulgato-  
ren aus den Klassen der anionischen, katio-  
nischen oder nichtionogenen oberflächenakti-  
ven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, Alkyl-  
20       sulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrime-  
thylammoniumsalze, oxethylierte Fettalkohole,  
oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanol-  
amide, ferner Verdicker wie höhere Fettalko-  
hole, Stärke, Zellulosederivate, Paraffinöl  
25       und Fettsäuren sowie außerdem Pflegestoffe  
wie Lanolinderivate, Cholesterin und Panto-  
thensäure in Betracht. Die erwähnten Bestand-  
teile werden in den für solche Zwecke übli-  
chen Mengen verwendet, z. B. die Netzmittel  
30       und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa  
0,5 bis 30 Gew. %, während die Verdicker in  
einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gew. % in  
den Zubereitungen enthalten sein können.

Je nach Zusammensetzung können die erfindungsge-  
mäßigen Färbemittel schwach sauer, neutral oder  
alkalisch reagieren. Insbesondere weisen sie im  
sauren Bereich einen pH-Wert zwischen 2 und 4  
5 und im alkalischen Bereich einen pH-Wert zwi-  
schen 7 und 8,5 auf, wobei die Einstellung vor-  
zugsweise mit einer organischen Säure bzw. mit  
Ammoniak oder Ammoniumhydrogencarbonat erfolgt.  
Für die Einstellung eines alkalischen pH-Wertes  
10 können aber auch organische Amine, z. B. Mono-  
oder Triethanolamin, Verwendung finden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur oxida-  
tiven Färbung von Haaren geht man in der Weise  
15 vor, daß man im ersten Schritt ein vorzugsweise  
schwach sauer oder alkalisch eingestelltes Haar-  
färbemittel, das als Farbstoffvorstufe mindestens  
eine Verbindung der allgemeinen Formel



enthält, worin

X = CH<sub>2</sub>, O, S, NH, NR', CH(OH), CHR',  
CH(NH<sub>2</sub>), CH(CH<sub>3</sub>)

30

Y = O, NH

Z = O, S, NH

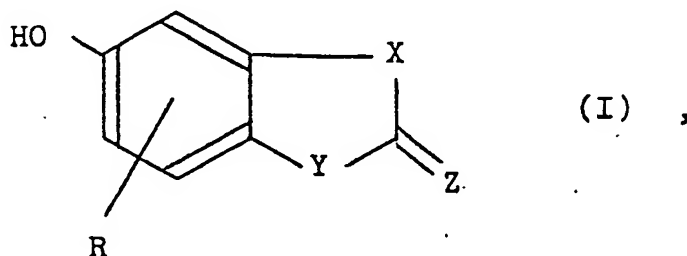
35

R = H, OH, R', OR', NR'<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, Halogen

R' = C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkyl

5 bedeuten, gleichmäßig auf das Haar aufträgt, etwa  
10 bis 20 Minuten bei einer Temperatur von 20 bis  
40° C einwirken läßt, im zweiten Schritt a) wenn  
das Haarfärbemittel alkalisch eingestellt ist,  
eine etwa 1 bis 8 %ige alkalische Lösung eines  
10 geeigneten Oxidationsmittels, vorzugsweise von  
Wasserstoffperoxid oder Ammoniumperoxodisulfat,  
aufbringt und weitere 10 bis 20 Minuten bei glei-  
cher Temperatur auf das Haar einwirken läßt b)  
wenn das Haarfärbemittel sauer eingestellt ist,  
15 eine entsprechende neutrale Oxidationsmittel-  
lösung auf das Haar aufbringt, etwa 5 bis 15 Mi-  
nuten einwirken läßt, gegebenenfalls im Anschluß  
hieran ein Alkalisierungsmittel, vorzugsweise in  
Form einer 5 bis 10 %igen Ammoniaklösung, auf-  
20 trägt und etwa 15 Minuten einwirken läßt, sodann  
im dritten Schritt das Haar bei vorangegangener  
Anwendung einer alkalischen Lösung zunächst mit  
einer wäßrigen Lösung einer schwachen organischen  
Säure, vorzugsweise der Zitronensäure, die ge-  
25 benenfalls EDTA<sup>+)</sup> enthält, spült und schließlich  
in allen Fällen mit Wasser auswäscht.

Von besonderer Bedeutung ist hierbei der durch die  
Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel



+ ) EDTA = Ethylendiamintetraacetat

worin

- 5           X    =   CH<sub>2</sub>, O, S, NH, NR', CH(OH), CHR',  
                  CH(NH<sub>2</sub>), CH(CH<sub>3</sub>)
- Y    =   O, NH
- Z    =   O, S, NH
- 10          R    =   H, OH, R', OR', NR'<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, Halogen
- R'   =   C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkyl

bedeuten,

15

als Farbstoffvorstufe in den hier beschriebenen  
Haarfärbemitteln in toxikologischer und dermato-  
logischer Hinsicht erzielte technische Fort-  
schritt; dies gilt insbesondere im Vergleich  
20 mit solchen bekannten, als Farbstoffvorstufe  
dienenden Verbindungen, die eine Aminogruppe  
im Molekül aufweisen. So wird beispielsweise  
das 5-Hydroxy-3H -benzofuran-2-on bei einer  
Resorption in den Körper durch Hydrolyse in  
25 die im menschlichen Stoffwechsel ohnehin vor-  
kommende und toxikologisch unbedenkliche Homo-  
gentisinsäure überführt.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel ergeben  
30 zudem natürlich wirkende und stabile Färbun-  
gen, wobei im allgemeinen tiefere Farbtönen  
erreicht werden als bei Verwendung von Di-  
oder Polyphenolen.

35

Die nachstehenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern.

B e i s p i e l e

5

Beispiel 1

	1,60	g	5-Hydroxy-3H-benzofuran-2-on
	0,80	g	Protocatechualdehyd
10	0,40	g	Glycinamid
	0,40	g	Tryptophan-methylester
	0,40	g	Dopa
	0,03	g	Glycinkupfer
	1,00	g	Hydroxyethylcellulose, mittelviskos
15	9,50	g	Guanidin-hydrochlorid
	2,00	g	Ammoniumhydrogencarbonat
	40,00	g	Ethanol
	43,87	g	Wasser
20	<hr/>		
	100,00	g	

Dieses Haarfärbemittel, das einen pH-Wert von  
pH = 7,8 aufweist, wird auf unbehandelte blonde  
menschliche Haare aufgetragen und dort 15 Minu-  
25 ten lang bei einer Temperatur von 25° C einwir-  
ken gelassen. Anschließend werden 50 ml einer  
wäßrigen Lösung von 6 Gew. % Ammoniak und 1,5  
Gew. % Wasserstoffperoxid auf das Haar aufge-  
bracht. Diese Lösung wird ebenfalls 15 Minuten  
30 lang bei gleicher Temperatur einwirken gelassen.  
Danach wird das Haar zunächst mit einer 10 %igen  
Zitronensäurelösung, die zusätzlich 0,05 Gew. %  
EDTA enthält, gespült und schließlich mit Was-  
ser nachgespült. Das Haar hat eine braun-orange  
35 Färbung erhalten.

Beispiel 2

	1,60 g	5-Hydroxy-3H-benzofuran-2-on
	0,40 g	Anthranilsäure-methylester
5	0,40 g	Glycin-methylester
	0,40 g	Tryptophan-methylester
	0,03 g	Glycinkupfer
	1,00 g	Hydroxyethylcellulose, mittelviskos
	9,50 g	Guanidin-hydrochlorid
10	2,00 g	Essigsäure
	40,00 g	Ethanol
	44,67 g	Wasser

---

100,00 g

15

Man bringt dieses gelförmige Haarfärbemittel auf gebleichte menschliche Haare auf und läßt es 15 Minuten lang bei einer Temperatur von 25° C einwirken. Anschließend werden 50 ml einer 5 %igen Ammoniumperoxodisulfat-Lösung gleichmäßig auf dem Haar verteilt und weitere 15 Minuten lang bei gleicher Temperatur einwirken gelassen. Schließlich wird das Haar mit Wasser sorgfältig ausgespült. Das Haar hat eine helle grau-braune Färbung erhalten.

20

25

Beispiel 3

Ein Haarfärbemittel der in Beispiel 2 angegebenen Zusammensetzung wird auf gebleichte menschliche Haare aufgebracht und 15 Minuten lang bei einer Temperatur von 25° C einwirken gelassen. Anschließend werden 50 ml einer 5 %igen Ammoniumperoxodisulfat-Lösung aufgebracht und 10 Minuten

30

35

einwirken gelassen. Hierauf gibt man 20 ml einer 9 %igen Ammoniaklösung auf das Haar und läßt diese 15 Minuten lang einwirken. Schließlich wird das Haar zunächst mit einer 10 %igen wäßrigen Zitronensäurelösung, die 0,05 % EDTA enthält, gespült und danach mit Wasser nachgespült. Das Haar hat eine kastanienbraune Färbung erhalten.

10 Beispiel 4

	3,00 g	5-Hydroxy-benzo [1,3] dioxol-2-on
	0,80 g	Glycinamid
	1,00 g	Hydroxyethylcellulose, mittelviskos
15	9,50 g	Guanidin-hydrochlorid
	0,03 g	Glycinkupfer
	2,00 g	Ammoniumhydrogencarbonat
	25,00 g	Ethanol
	58,67 g	Wasser
20	<hr/>	
	100,00 g	

Dieses Haarfärbemittel, das mit Ammoniumcarbonatlösung auf einen pH-Wert von pH = 7,5 eingestellt wurde, trägt man auf hellblonde menschliche Haare auf und läßt es 15 Minuten bei einer Temperatur von 25° C einwirken. Anschließend werden 50 ml einer wäßrigen Lösung von 3 Gew. % Ammoniak und 5 Gew. % Ammoniumperoxodisulfat auf das Haar aufgebracht. Man läßt 15 Minuten lang bei gleicher Temperatur einwirken. Danach wird das Haar zunächst mit einer 10 %igen Zitronensäurelösung, die zusätzlich 0,05 Gew. % EDTA enthält, gespült und schließlich mit Wasser nachgespült. Das Haar hat eine dunkel-schwarzbraune Färbung erhalten.

Beispiel 5

	1,60	g	5-Hydroxy-benz [1,3] oxazol-2-on
	1,60	g	5-Hydroxy-benz [1,3] oxathiol-2-on
5	0,80	g	Orcin
	0,40	g	Glycinamid
	0,40	g	Cystein-methylester
	1,00	g	Hydroxyethylcellulose, mittelviskos
	9,50	g	Guanidin-hydrochlorid
10	0,03	g	Glycinkupfer
	2,00	g	Ammoniumhydrogencarbonat
	82,67	g	Wasser
<hr/>			
	100,00	g	

15

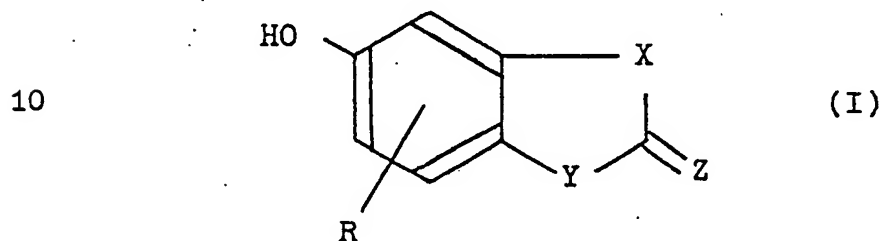
Dieses Haarfärbemittel, das einen pH-Wert von pH = 7,6 aufweist, wird auf gebleichtes Haar aufgetragen und 15 Minuten bei einer Temperatur von 25° C einwirken gelassen. Danach werden 50 ml einer wäßrigen Lösung mit einem Gehalt an 6 Gew. % Ammoniak und 1,5 Gew. % Wasserstoffperoxid aufgetragen und ebenfalls 15 Minuten einwirken gelassen. Schließlich spült man das Haar zunächst mit einer 10 %igen Zitronensäurelösung, die 0,05 Gew. % EDTA enthält, und anschließend mit Wasser aus. Das Haar hat eine goldblonde Färbung erhalten.

Alle in der vorliegenden Anmeldung angegebenen Prozentzahlen stellen Gewichtsprocente dar.



P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Mittel zur oxidativen Färbung von Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß es als Farbstoffvorstufe mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel



enthält, worin

15

X = CH<sub>2</sub>, O, S, NH, NR', CH(OH), CHR',  
CH(NH<sub>2</sub>), CH(CH<sub>3</sub>)

20

Y = O, NH

Z = O, S, NH

R = H, OH, R', OR', NR'<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, Halogen

25

R' = C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkyl

bedeuten.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Farbstoffvorstufe mindestens eine der Verbindungen

35

5-Hydroxy- 3H -benzofuran-2-on,  
5,6-Dihydroxy- 3H -benzofuran-2-on,

- 5-Hydroxy-6-methyl-3H-benzofuran-2-on,  
5-Hydroxy-6-methoxy-3H-benzofuran-2-on,  
5-Hydroxy-benzo [1,3] dioxol-2-on,  
5-Hydroxy-benzo [1,3] dioxol-2-thion,  
5 5-Hydroxy-benz [1,3] oxazol-2-on,  
5-Hydroxy-benz [1,3] oxazol-2-thion,  
6-Hydroxy-benz [1,3] oxazol-2-on,  
5-Hydroxy-benzimidazol-2-on,  
5-Hydroxy-benz [1,3] oxathiol-2-on,  
10 5-Hydroxy-benz [1,3] oxathiol-2-on-imin und  
5-Hydroxy-benz [1,3] oxathiol-2-thion

enthält.

- 15 3. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß es als Farbstoffvorstufen Verbindungen ge-  
mäß Formel (I) in einer Konzentration von ins-  
gesamt etwa 0,1 bis 5 Gew. %, vorzugsweise 1  
bis 4 Gew. %, enthält.

- 20 4. Mittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß es zusätzlich andere Verbindungen  
als Farbstoffvorstufen sowie direktziehende  
Farbstoffe enthält.

- 25 5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,  
daß es als Farbstoffvorstufe mindestens eine  
Verbindung enthält, die ausgewählt ist aus

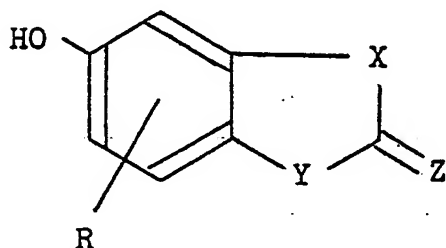
- 30 a) den aromatischen Verbindungen mit mindestens  
einer Hydroxygruppe im Molekül Orcin, Hydro-  
chinon, Pyrogallol, Hydroxyhydrochinon, Pro-  
tocatechualdehyd, Thymol, Gujacol, Arbutin,  
Brenzkatechin, Juglon, Lawson, Flavonoide, Gre-  
35 velline, sowie Derivaten der Salicylsäure, der

Kaffeesäure, der Chlorogensäure, der Pulvinsäure, des Hydroxycumarins, sowie ferner

- 5           b) den aromatischen Verbindungen mit mindestens einer Hydroxygruppe und zusätzlich mindestens einem Stickstoffatom im Molekül 3-Hydroxy-anthranilsäure, Kynurensäure, Xanthurensäure, Dopa, Tyrosin, den Derivaten der Anthranilsäure, 10           der Nicotinsäure, der Isonicotinsäure, des Pyrrols, der Picolinsäure, des Kynurenins, der Ommatine, der Pyrimidine und der Purine.
- 15           6. Mittel nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge der als Farbstoffvorstufen enthaltenen Verbindungen etwa 0,1 bis 5,0 Gew. %, vorzugsweise 1 bis 4 Gew. %, beträgt.
- 20           7. Mittel nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich natürlich vorkommende Aminosäuren, deren Ester mit niederen Alkoholen von 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und/ 25           oder deren Amide sowie Mono- oder Dialkylamide enthält.
- 30           8. Mittel nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es als Redox-Katalysator Glycinkupfer in einer Menge von etwa 0,01 bis 0,1 Gew. % enthält.
- 35           9. Verfahren zur oxidativen Färbung von Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß man im ersten Schritt ein vorzugsweise schwach sauer oder

alkalisch eingestelltes Haarfärbemittel, das als Farbstoffvorstufe mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel

5



10

worin

X = CH<sub>2</sub>, O, S, NH, NR', CH(OH), CHR',  
CH(NH<sub>2</sub>), CH(CH<sub>3</sub>)

15

Y = O, NH

Z = O, S, NH

20

R = H, OH, R', OR', NR'<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, Halogen

R' = C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkyl

bedeuten, gleichmäßig auf das Haar aufträgt,  
25 etwa 10 bis 20 Minuten bei einer Temperatur  
von 20 bis 40° C einwirken läßt, im zweiten  
Schritt a) wenn das Haarfärbemittel alkalisch  
eingestellt ist, eine etwa 1 bis 8 %ige alka-  
lische Lösung eines geeigneten Oxidationsmit-  
30 tels, vorzugsweise von Wasserstoffperoxid oder  
Ammoniumperoxodisulfat, aufbringt, weitere 10 bis 20  
Minuten bei gleicher Temperatur auf das Haar ein-  
wirken läßt, b) wenn das Haarfärbemittel sauer  
eingestellt ist, eine entsprechende neutrale

35

- Oxidationsmittellösung auf das Haar aufbringt, etwa 5 bis 15 Minuten einwirken läßt, gegebenenfalls im Anschluß hieran ein Alkalisierungsmittel, vorzugsweise in Form einer 5 bis 10 %igen
- 5 Ammoniaklösung, aufträgt und etwa 15 Minuten einwirken läßt, sodann im dritten Schritt das Haar bei vorangegangener Anwendung einer alkalischen Lösung zunächst mit einer wäßrigen Lösung einer schwachen organischen Säure, vorzugs-
- 10 weise der Zitronensäure, die gegebenenfalls zusätzlich EDTA enthält, spült und schließlich in allen Fällen mit Wasser auswäscht.

15

<b>I. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>3</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder sowohl nach der nationalen Klassifikation als auch nach der IPC		
Int.Cl. <sup>3</sup> : A 61 K 7/13		
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>		
Recherchiertes Mindestprüfstoff <sup>4</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl. <sup>3</sup>	A 61 K 7/13	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>5</sup>		
<b>III. ALS BEDEUTSAM ANZUSEHENDE VERÖFFENTLICHUNGEN</b> <sup>14</sup>		
Art +	Kannzeichnung der Veröffentlichung, <sup>16</sup> mit Angabe, soweit erforderlich, der in Betracht kommenden Teile <sup>17</sup>	Betr. Anspruch Nr. 18
	DE, A, 2716671, veröffentlicht am 19. Oktober 1978, siehe Patentansprüche 1-4,9, Seite 4, Zeilen 1-12, Seite 5, Zeilen 10-21, Seite 7, Zeilen 1-19, Seite 14, Beispiel E, Seite 17, Tafel 1, Beispiele 19, 20, Henkel ---	1, 3, 4, 6
	DE, A, 2719424, veröffentlicht am 09. November 1978, siehe Patentansprüche 1-4,6, Seite 3, Zeilen 1-13, Seite 4, Zeilen 10-21, Seite 5, Zeilen 29-31, Seite 12, Beispiel C, Seite 14, Tafel 1, Beispiele 6-8, Henkel ---	1-4, 6
	DE, A, 2719179, veröffentlicht am 09. November 1978, siehe Patentansprüche 1-4,5,6, Seite 3, Zeilen 1-12, Seite 4, Zeilen 10-23, Seite 5, Zeilen 22-27, Seiten 12-13, Beispiele A,B, Seite 14, Tabelle 1, Beispiele 1-4, Henkel ---	1-4, 6
A	DE, A, 2334738, veröffentlicht am 30. Januar 1975, siehe Seite 2, Zeile 1 - Seite 3, Zeile 6, Henkel ---	./.
+ Besondere Arten von angegebenen Veröffentlichungen: <sup>15</sup>		
<p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert</p> <p>"E" frühere Veröffentlichung, die erst am oder nach dem Anmeldedatum erschienen ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die aus anderen als den bei den übrigen Arten genannten Gründen angegeben ist</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem Anmeldedatum, aber am oder nach dem beanspruchten Prioritätsdatum erschienen ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die am oder nach dem Anmeldedatum erschienen ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipien oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben wurde</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung</p>		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des tatsächlichen Abschlusses der Internationalen Recherche <sup>2</sup>		Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts <sup>2</sup>
17. Dezember 1980		08. Januar 1981
Internationale Recherchenbehörde <sup>1</sup> EUROPÄISCHES PATENTAMT		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten <sup>20</sup> G.L.M. KRUYDENBERG

## III. ALS BEDEUTSAM ANZUSEHENDE VERÖFFENTLICHUNGEN (FORTSETZUNG DER ANGABEN VON BLATT 2)

Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, <sup>16</sup> mit Angabe, soweit erforderlich, der in Betracht kommenden Teile <sup>17</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>18</sup>
A	DE, A, 1922400, veröffentlicht am 04. Dezember 1969, siehe Seite 2, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 7, Seite 10, Beispiel 1, Seiten 13-14, die Nummern 15,16,25-34, Seiten 18-21, die Nummern 79-81, 91-96, 104,109,112,114, Therachemie -----	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP80/00104.

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) <sup>2</sup> According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC <b>Int.Cl.<sup>3</sup> : A 61 K 7/13</b>																				
<b>II. FIELDS SEARCHED</b> Minimum Documentation Searched <sup>4</sup> <table border="1"> <tr> <th>Classification System</th> <th>Classification Symbols</th> </tr> <tr> <td>Int.Cl.<sup>3</sup></td> <td>A 61 K 7/13</td> </tr> </table> Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>5</sup>			Classification System	Classification Symbols	Int.Cl. <sup>3</sup>	A 61 K 7/13														
Classification System	Classification Symbols																			
Int.Cl. <sup>3</sup>	A 61 K 7/13																			
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>14</sup></b> <table border="1"> <tr> <th>Category *</th> <th>Citation of Document, <sup>15</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>17</sup></th> <th>Relevant to Claim No. <sup>18</sup></th> </tr> <tr> <td></td> <td>DE, A, 2716671, published on 19 October 1978, see claims 1-4,9, page 4, lines 1-12, page 5, lines 10-21, page 7, lines 1-19, page 14, example E, page 17, tab. 1, example 19,20, Henkel</td> <td>1,3,4,6</td> </tr> <tr> <td></td> <td>DE, A, 2719424, published on 9 November 1978, see claims 1-4, 6, page 3, lines 1-13, page 4, lines 10-21, page 5, lines 29-31, page 12, example C, page 14, tabl. 1, examples 6-8, Henkel</td> <td>1-4,6</td> </tr> <tr> <td></td> <td>DE, A, 2719179 published on 9 November 1978, see claims 1-4, 5,6, page 3, lines 1-12, page 4, lines 10-23, page 5, lines 22-27, pages 12-13, examples A,B, page 14, tabl.1, examples 1-4, Henkel</td> <td>1-4,6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>DE, A, 2334738, published on 30 January 1975, see page 2, line 1- page 3, line 6, Henkel</td> <td></td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>DE, A, 1922400, published on 4 December 1969, see page 2, line 1- page 4, line 7, page 10, example 1, pages 13-14, numbers 15,16,25-34, pages 18-21, numbers 79-81, 91-96, 104,109,112,114, Therachemie</td> <td></td> </tr> </table>			Category *	Citation of Document, <sup>15</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>17</sup>	Relevant to Claim No. <sup>18</sup>		DE, A, 2716671, published on 19 October 1978, see claims 1-4,9, page 4, lines 1-12, page 5, lines 10-21, page 7, lines 1-19, page 14, example E, page 17, tab. 1, example 19,20, Henkel	1,3,4,6		DE, A, 2719424, published on 9 November 1978, see claims 1-4, 6, page 3, lines 1-13, page 4, lines 10-21, page 5, lines 29-31, page 12, example C, page 14, tabl. 1, examples 6-8, Henkel	1-4,6		DE, A, 2719179 published on 9 November 1978, see claims 1-4, 5,6, page 3, lines 1-12, page 4, lines 10-23, page 5, lines 22-27, pages 12-13, examples A,B, page 14, tabl.1, examples 1-4, Henkel	1-4,6	A	DE, A, 2334738, published on 30 January 1975, see page 2, line 1- page 3, line 6, Henkel		A	DE, A, 1922400, published on 4 December 1969, see page 2, line 1- page 4, line 7, page 10, example 1, pages 13-14, numbers 15,16,25-34, pages 18-21, numbers 79-81, 91-96, 104,109,112,114, Therachemie	
Category *	Citation of Document, <sup>15</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>17</sup>	Relevant to Claim No. <sup>18</sup>																		
	DE, A, 2716671, published on 19 October 1978, see claims 1-4,9, page 4, lines 1-12, page 5, lines 10-21, page 7, lines 1-19, page 14, example E, page 17, tab. 1, example 19,20, Henkel	1,3,4,6																		
	DE, A, 2719424, published on 9 November 1978, see claims 1-4, 6, page 3, lines 1-13, page 4, lines 10-21, page 5, lines 29-31, page 12, example C, page 14, tabl. 1, examples 6-8, Henkel	1-4,6																		
	DE, A, 2719179 published on 9 November 1978, see claims 1-4, 5,6, page 3, lines 1-12, page 4, lines 10-23, page 5, lines 22-27, pages 12-13, examples A,B, page 14, tabl.1, examples 1-4, Henkel	1-4,6																		
A	DE, A, 2334738, published on 30 January 1975, see page 2, line 1- page 3, line 6, Henkel																			
A	DE, A, 1922400, published on 4 December 1969, see page 2, line 1- page 4, line 7, page 10, example 1, pages 13-14, numbers 15,16,25-34, pages 18-21, numbers 79-81, 91-96, 104,109,112,114, Therachemie																			
* Special categories of cited documents: <sup>16</sup> <table border="0"> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art</td> <td>"P" document published prior to the international filing date but on or after the priority date claimed</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier document but published on or after the international filing date</td> <td>"T" later document published on or after the international filing date or priority date and not in conflict with the application, but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td> </tr> <tr> <td>"L" document cited for special reason other than those referred to in the other categories</td> <td>"X" document of particular relevance</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art	"P" document published prior to the international filing date but on or after the priority date claimed	"E" earlier document but published on or after the international filing date	"T" later document published on or after the international filing date or priority date and not in conflict with the application, but cited to understand the principle or theory underlying the invention	"L" document cited for special reason other than those referred to in the other categories	"X" document of particular relevance	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means											
"A" document defining the general state of the art	"P" document published prior to the international filing date but on or after the priority date claimed																			
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"T" later document published on or after the international filing date or priority date and not in conflict with the application, but cited to understand the principle or theory underlying the invention																			
"L" document cited for special reason other than those referred to in the other categories	"X" document of particular relevance																			
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means																				
<b>IV. CERTIFICATION</b> <table border="1"> <tr> <td>Date of the Actual Completion of the International Search <sup>2</sup> <b>17 December 1980 (17.12.80)</b></td> <td>Date of Mailing of this International Search Report <sup>2</sup> <b>8 January 1981 (08.01.81)</b></td> </tr> <tr> <td>International Searching Authority <sup>1</sup> <b>European Patent Office</b></td> <td>Signature of Authorized Officer <sup>20</sup></td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search <sup>2</sup> <b>17 December 1980 (17.12.80)</b>	Date of Mailing of this International Search Report <sup>2</sup> <b>8 January 1981 (08.01.81)</b>	International Searching Authority <sup>1</sup> <b>European Patent Office</b>	Signature of Authorized Officer <sup>20</sup>														
Date of the Actual Completion of the International Search <sup>2</sup> <b>17 December 1980 (17.12.80)</b>	Date of Mailing of this International Search Report <sup>2</sup> <b>8 January 1981 (08.01.81)</b>																			
International Searching Authority <sup>1</sup> <b>European Patent Office</b>	Signature of Authorized Officer <sup>20</sup>																			